

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

1/7/2

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011171758

WPI Acc No: 1997-149683/199714

**Titania sol - prepd. by dispersing shape-anisotropic laminar thin particles**

Patent Assignee: KAGAKU GIJUTSUCHO MUKIZAISHITSU (KAGG )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9025123	A	19970128	JP 95197076	A	19950710	199714 B
JP 2671949	B2	19971105	JP 95197076	A	19950710	199749

Priority Applications (No Type Date): JP 95197076 A 19950710

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9025123	A		4	C01G-023/04	
JP 2671949	B2		4	C01G-023/04	Previous Publ. patent JP 9025123

Abstract (Basic): JP 9025123 A

Titania sol comprises dispersed shaped anisotropic laminar thin particles and has composition:  $Ti(2-x/4)O(4)$   $x = 0.60-0.75$ . Mixt. of  $Cs_2CO_3$  and  $TiO_2$  was heated to 800 deg.C to decomposed carbonate, and crushed and burned at 800 deg. C to give cesium titanate(ct):  $(Cs(x)Ti)(2-x/4)O(4x = 0.70)$ . (ct) was added with HCl soln.to give the laminar titanate compound(lt) having composition:  $H(x)Ti(2-x/4)O(4).nH_2O$ . (lt) was titania soln.

ADVANTAGE - Titania sol has new structure of dispersed anisotropic laminar thin particles, which is differ from conventional titania prepared from titanium alkoxide.

Dwg.0/2

Derwent Class: E32

International Patent Class (Main): C01G-023/04

International Patent Class (Additional): B01J-013/00

USSN: 09/806,275

Atty Docket No.: 001920-0060-999

Reference: AD

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-25123

(43)公開日 平成9年(1997)1月28日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 01 G 23/04			C 01 G 23/04	Z
B 01 J 13/00			B 01 J 13/00	C

審査請求 有 請求項の数4 FD (全4頁)

(21)出願番号 特願平7-197076

(22)出願日 平成7年(1995)7月10日

(71)出願人 591030983

科学技術庁無機材質研究所長

茨城県つくば市並木1丁目1番地

(72)発明者 佐々木高義

茨城県つくば市竹園3-4-1 201棟304

号

(72)発明者 渡辺 遼

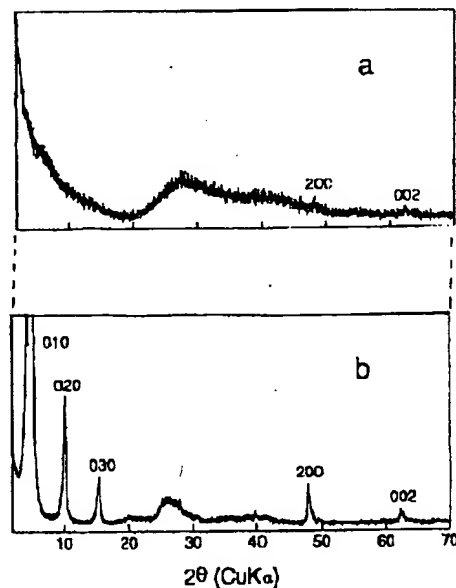
茨城県つくば市竹園3-33 734棟

(54)【発明の名称】 チタニアゾルとその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【解決手段】 酸化セシウムまたは加熱により酸化セシウムとなる化合物と二酸化チタンまたは加熱により二酸化チタンとなる化合物をモル比1/4から1/7の割合に混合し、これを焼成して得られるチタン酸セシウムと酸水溶液を接触させ、層状構造のチタン酸粉末を生成させ、次にこの粉末をアンモニウム化合物またはアミン化合物水溶液と混合攪拌することにより、結晶を単層オーダーの厚さまで剝離分散させ、組成式 $Ti_{2-x}/3 O_4 \cdot x^-$  ( $x=0.60\sim0.75$ )で、厚さ1nm前後、横幅1 $\mu m$ 前後の薄片粒子が懸濁されているチタニアゾルを得る。

【効果】 従来のチタンアルコキシド由来のゾルとは異なり、異方性を有する薄片粒子が懸濁しており、また、従来のゾルゲル法に類似した取り扱いが可能である、新しいチタニアゾルが誘導される。この特徴を活かして、顔料、塗料、化粧品等としての応用が有望とされる。



(2)

特開平9-25123

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式 $Ti_{2-x/4}O_4 \cdot nH_2O$  ( $x=0.60 \sim 0.75$ )で示される、形状異方性の薄片粒子が懸濁されていることを特徴とするチタニアゾル。

【請求項2】 薄片粒子は、厚さが1nm前後、横幅が1μm前後である請求項1のチタニアゾル。

【請求項3】 酸化セシウムまたは加熱により酸化セシウムとなる化合物と二酸化チタンまたは加熱により二酸化チタンとなる化合物をモル比1/4から1/7の割合に混合し、これを焼成して得られるチタン酸セシウムを酸水溶液と接触させ、層状構造のチタン酸粉末を生成させ、次にこの粉末をアンモニウム化合物またはアミン化合物の水溶液と混合攪拌し、結晶を剥離分散させることを特徴とする請求項1または2のチタニアゾルの製造方法。

【請求項4】  $H_2Ti_{2-x/4}O_4 \cdot nH_2O$ で示される斜方晶系の層状チタン酸粉末を、アンモニウム化合物またはアミン化合物の水溶液と混合攪拌する請求項3の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】この発明は、チタニアゾルとその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、チタンを含有する各種セラミックスや有機高分子とのコンポジット材料、あるいは顔料、塗料、化粧品、さらには光触媒等の光機能性材料等として有用なチタニアゾルとその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】従来より、チタニアゾルの製造方法として、たとえば $Ti(OC_3H_7)_4$ 等のチタンアルコキシドを水およびアルコール溶液と混合して加水分解する方法が知られている。しかしながら、従来の方法で製造されるチタニアゾルは、コロイド粒子がほぼ等方的な形態を有し、結晶学的には無定形であるため、いくつかの応用において制約があった。

【0003】この発明は、以上の通りの事情を鑑みてなされたものであり、従来のチタンアルコキシド由来のゾルの限界を克服し、この従来のものとは異なり、異方性を有する懸濁粒子であって、また、従来のゾルゲル法に類似した取り扱いが可能である、新しいチタニアゾルとその製造方法を提供することを目的としている。

【0004】

【課題を解決するための手段】この発明は、上記の課題を解決するものとして、組成式が $Ti_{2-x/4}O_4 \cdot nH_2O$  ( $x=0.60 \sim 0.75$ )で示される形状異方性の薄片粒子、たとえば厚さ1nm前後、横幅1μm前後の薄片粒子が懸濁されていることを特徴とするチタニアゾルを提供する。

【0005】また、この発明は、酸化セシウム( $Cs_2O$ )または加熱により酸化セシウムとなる化合物と二酸化チタンまたは加熱により二酸化チタンとなる化合物を

モル比1/4から1/7の割合に混合し、これを焼成して得られるチタン酸セシウムを酸水溶液と接触させ、層状構造のチタン酸粉末を生成させ、次にこの粉末をアンモニウム化合物またはアミン化合物の水溶液と混合攪拌し、結晶を剥離分散することを特徴とする上記のチタニアゾルの製造法をも提供する。

【0006】さらに説明すると、上記のチタニアゾルについては、原料粉末として、斜方晶系の層状チタン酸としての $H_2Ti_{2-x/4}O_4 \cdot nH_2O$ として表わされるものを、アンモニウム化合物、またはアミン化合物からなるゾル化剤の水溶液と混合攪拌し、結晶を剥離分散することからなる製造法をその態様としている。

【0007】

【実施の形態】この発明においては、上記の通り、層状構造を有するチタン酸に化学的処理を施すことにより、結晶構造の基本単位である薄片粒子、すなわち、チタニアの薄片ナノシートが溶液中に剥離、分散したゾルが導かれる。このゾルは安定であり、長時間静置しても固形物の沈殿はほとんど認められない。

【0008】また、このものは溶液状態であるため従来のゾルゲル法に類似した取り扱いが可能である。このため、液相のpHや電解質濃度を制御したり、加熱または凍結乾燥することによってチタニアナノシートを再凝集させることが可能であり、低温で微粒、高比表面積のセラミックスを合成したり有機高分子とのコンポジット材料を誘導することが可能である。

【0009】また、チタンアルコキシド由来のゾルとは異なり、懸濁薄片粒子は大きなサイズ異方性（たとえば厚さ1nm前後×横幅1μm前後）を有し、従来のチタニアゾルから得られるセラミックス粒子が概して球状であるのに対し、この発明によって得られるものは薄片状であるという特異性を有している。そのため、展性、分散性に優れ、顔料、塗料、化粧品等としての応用が考えられる。

【0010】さらに、この発明のチタニアゾルは、溶液状態で非常に大きな比表面積を保持しているため、いくつかの化学反応に対して高い触媒性を示すことが期待される。添付した図面の図1は、層状チタン酸の結晶構造を示したものである。また、この図面は結晶構造の(100)面への投影図である。

【0011】層状チタン酸の結晶系は、斜方晶系( $a=0.3783\text{nm}$ ,  $b=1.8735\text{nm}$ ,  $c=0.2978\text{nm}$ )であり、 $TiO_6$ 八面体が稜共有により連鎖して、 $Ti_{2-x/4}O_4 \cdot nH_2O$ の組成の2次元骨格構造を形成している。このようなチタン酸粉末のゾル化は、上記の通り、層状のチタン酸、より具体的には、 $H_2Ti_{2-x/4}O_4 \cdot nH_2O$ で表わされ、結晶構造が図1に示した物質が点線の位置で剥離して2次元構造素片である $Ti_{2-x/4}O_4 \cdot nH_2O$ のシート一枚ずつが水中に分散するこ

(3)

特開平9-25123

とによって引き起こされる。この場合の組成におけるXの値については、その製造法との関係において、結晶構造の安定性によって決まるもので、通常、このXの値は、0.60~0.75の範囲にある。

【0012】また、形状異方性としての薄片粒子（ナノシート）の厚みや横幅は、製造法にもよるが、一般的には、この発明では厚みが0.75nm前後、横幅が1μm前後である。ゾルの原料粉末である上記の斜方晶系の層状チタン酸 $H_x Ti_{1-x/4} O_4 \cdot nH_2 O$ のその製造方法については、すでに提案している（特願平3-152121）。

【0013】この層状チタン酸にアミン化合物等のゾル化剤の溶液を加え、機械的もしくは超音波で攪拌すると、乳白色に懸濁したゾルが得られることになる。ゾル化に用いられる化合物としては、テトラブチルアンモニウム水酸化物 $(C_4 H_9)_4 NOH$ をはじめとして、テトラメチルアンモニウム水酸化物 $(CH_3)_4 NOH$ 、テトラエチルアンモニウム水酸化物 $(C_2 H_5)_4 NOH$ 、テトラプロピルアンモニウム水酸化物 $(C_3 H_7)_4 NOH$ 、n-エチルアミン $C_2 H_5 NH_2$ 、n-プロピルアミン $C_3 H_7 NH_2$ 、1-アミノ2-エタノール $CH_2 NH_2 - CH_2 OH$ 、1-アミノ3-プロパノール $CH_2 NH_2 - CH_2 CH_2 OH$ 等があげられる。

【0014】以下、実施例を示してさらに詳しくこの発明のチタニアゾルとその製造方法について説明する。

【0015】

【実施例】

実施例1

炭酸セシウム $(Cs_2 CO_3)$ と二酸化チタン $(TiO_2)$ を1:5.3のモル比に混合し、これを蓋付白金ルツボに移し、電気炉中800℃で30分間加熱して炭酸塩を分解した。この焼成物を再び摩砕して800℃で40時間焼成することにより斜方晶系のチタン酸セシウム $(Cs_x Ti_{1-x/4} O_4)$  ( $x=0.70$ )を得た。

【0016】このチタン酸セシウムの粉末1gに対して1規定の塩酸水溶液100cm<sup>3</sup>の割合で接触させ、スターラーで攪拌しながら室温で反応させた。この処理によりセシウムイオンが水素イオンに置き換わり組成式 $H_x Ti_{1-x/4} O_4 \cdot nH_2 O$ で示される層状チタン酸の粉末が得られた。次にこの層状チタン酸粉末0.5gをテトラブチルアンモニウム水酸化物水溶液100cm<sup>3</sup>（濃度0.1mol/dm<sup>3</sup>）に加え、シェーカーで150rpm程度の振盪を行なった。

【0017】得られたチタニアゾルは乳白色で、そのまま長時間静置してもフラスコの底に固形物は認められなかった。これに対し、比較として、チタン酸粉末0.5gを水100cm<sup>3</sup>と混合したものは、上澄みは透明となりフラスコの底に固体が沈殿していることが観察された。上記のこの発明の懸濁液を15,000rpmで30分程度遠心分離すると、遠沈管の底にのり状の固形物

が沈積した。上澄み液がほぼ透明となることより沈積物はゾル中に懸濁していた微細粒子の集合体と考えられる。

【0018】こののり状物質を溶液より分離した直後にX線回折分析を行った。添付した図面の図2は、チタニアゾルを遠心分離して得られたのり状沈積物のX線回折チャートである。図2(a)は、上澄み液と分離した直後の沈積物であり、図2(b)は空气中で乾燥させたものである。この図2(a)では2本の弱い反射が観測されることを除いては非晶質に近いものであった。200と002の二本の回折線は、 $a \sim 0.38nm$ 、 $c \sim 0.30nm$ の周期構造を示すものであり、図1の二次元結晶格子、すなわちナノシートはこのゾル化・遠心分離の過程で保持されていることが判明した。

【0019】このナノシートは、組成式 $Ti_{1-x/4} O_4 \cdot nH_2 O$  ( $x=0.70$ )で表わされるものであって、その厚みは0.75nmで、横幅は1μmであることが確認された。次に、図2(b)に示したように、こののり状固形物を空气中で乾燥すると、このナノシートが積み重なることに起因する回折線が現れた。その積み重なるの周期は使用したゾル化剤に依存するが、テトラブチルアンモニウムの場合には、1.76nmであった。

【0020】以上の結果からゾル化剤により、層状のチタン酸は、その結晶構造の基本単位である層一枚一枚（チタニアナノシート）に剥離分散すること、これを乾燥すると再びナノシートが凝集、積層することが証明された。一方ゾル化前後での固相の透過型および走査電子顕微鏡像の観察によっても剥離現象が確かめられた。すなわちゾル化剤で処理する前では層状チタン酸 $H_x Ti_{1-x/4} O_4 \cdot nH_2 O$ は1μm×0.5μm前後の板状結晶であるが、ゾル化後、乾燥した試料は、非常に薄い厚みのフィルム状集合体に変化し、明かに剥離反応が起きている証拠が得られた。

実施例2

実施例1と同様な方法で合成した層状チタン酸 $H_x Ti_{1-x/4} O_4 \cdot nH_2 O$ を0.2gとn-プロピルアミン水溶液20cm<sup>3</sup>を混合して激しく振盪したところ、乳白色の懸濁液に変化した。このゾル溶液も安定であり、そのX線回折法および透過型、走査型電子顕微鏡による検討の結果、ゾル化剤としてテトラブチルアンモニウムを用いた場合と同様、厚さ0.75nmのチタニアナノシートが懸濁したゾルであることが確かめられた。

【0021】

【発明の効果】この発明により、以上詳しく説明したとおり、従来のチタンアルコキッド由来のゾルとは異なり、異方性を有する薄片粒子が懸濁しており、また、従来のゾルゲル法に類似した取り扱いが可能である、新しいチタニアゾルが誘導される。さらに、この発明のチタニアゾルは、液相のpHや電解質濃度を制御したり、加熱または凍結乾燥することによってチタニアナノシート

(4)

特開平9-25123

を再凝集させることが可能であり、低温で微粒、高比表面積のセラミックスを合成したり有機高分子とのコンポジット材料を誘導することが可能である。また、優れた展延性、分散性を示すため、顔料、塗料、化粧品としての応用も期待できる。

【0022】さらに、溶液状態で非常に大きな比表面積を保持しているため、いくつかの化学反応に対して高い

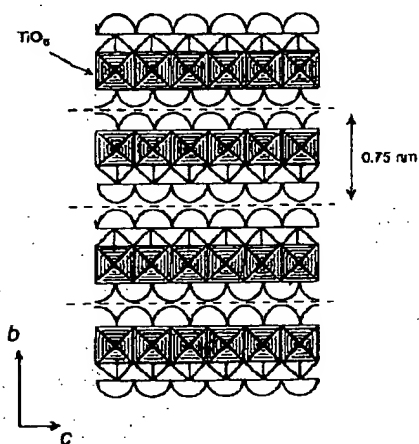
触媒性を示すことが期待される。

【図面の簡単な説明】

【図1】層状チタン酸の結晶構造を示した図である。

【図2】チタニアゾルを遠心分離して得られたのり状沈積物の分離直後と、空气中乾燥後のX線回折チャート図である。

【図1】



【図2】

